

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年11月28日 (28.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/094933 A1

(51) 国際特許分類: C08L 53/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04936

(22) 国際出願日: 2002年5月22日 (22.05.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-155554 2001年5月24日 (24.05.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 杉本 吉男 (SUGIMOTO, Yoshio) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西2-5 三井化学有秋西社宅C16-404 Chiba (JP). 土井 一弘 (DOI,Kazuhiro) [JP/JP]; 〒

471-0079 愛知県豊田市陣中町1-1 1-5 小野マンション302号 Aichi (JP). 赤川 智彦 (AKAGAWA, Tomohiko) [JP/JP]; 〒595-0055 大阪府泉大津市なぎさ町2番6-706 Osaka (JP). 井上 薫 (INOUE, Kaoru) [JP/JP]; 〒471-0826 愛知県豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 三宅 裕一 (MIYAKE, Yuichi) [JP/JP]; 〒471-0826 愛知県豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 中嶋 重光 (NAKAJIMA, Shigemitsu); 〒101-0053 東京都千代田区神田美士代町11-12 ニチヨビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CZ, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (FR, GB, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



WO 02/094933 A1

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR AUTOMOBILE EXTERIOR PARTS

(54) 発明の名称: 自動車外装用樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition for automobile exterior parts which comprises 50 to 70 wt % of a crystalline ethylene-propylene block copolymer, 18 to 25 wt % of an elastomeric polymer and 15 to 25 wt % of an inorganic filler, wherein the elastomeric polymer comprises a copolymer rubber prepared from ethylene and an olefin having six or more carbon atoms, an ethylene- α -olefin-nonconjugated polycene random copolymer and a hydrogenated styrene-conjugated dicene block copolymer. The composition is excellent in processability, offers a good balance of various physical properties such as flexural modulus, impact resistance, hardness and brittle temperature, and provides a formed product having a good appearance free of a conspicuous flow mark or weld mark.

(競葉有)



(57) 要約:

結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体50～70重量%、エラストマー性重合体18～25重量%および無機充填剤15～25重量%とから構成される自動車外装用樹脂組成物である。エラストマー性重合体は、エチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合ゴム、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体および水素添加されたスチレン・共役ジエンブロック共重合体の混合物である。この組成物は、成形加工性に優れ、曲げ弾性率、耐衝撃性、硬度および脆化温度などの物性バランスが良好である。その成形品は、表面にフローマークやウエルドが目立たない良好な外観を有している。

明細書

自動車外装用樹脂組成物

5 [技術分野]

本発明は、プロピレン・エチレンブロック共重合体、特定のエラストマー性重合体および無機充填剤を含む自動車外装用樹脂組成物に関し、特にフローマークやウエルドマークの発生が少ない成形品を製造し得る自動車外装用樹脂組成物に関する。

10

[背景技術]

ポリプロピレンは、日用雑貨、台所用品、包装用フィルム、自動車部品、機械部品、電気部品など種々の分野でその成形材料として利用されており、成形品に要求される性能に応じてポリプロピレンに種々の添加剤が配合された組成物へと変えて使用されている。例えば、自動車部品などの機械的強度が要求される分野では、エラストマーやタルクなどを配合したポリプロピレン組成物が利用されている。

エラストマーやタルク等を配合して物性を改良した従来のポリプロピレン組成物に対して、高剛性、高耐衝撃性、および部品製造工程の簡略化の見地から望まれる無塗装化に対応できる、フローマークやウエルドマークが目立たない低光沢かつ高流動性の樹脂開発が求められている。

ところがバンパー等に使用されている従来の自動車外装用樹脂組成物は、耐衝撃性を重視するあまり軟質でかつ流動性が低くなっている。従って、前記の要求に加えて、近年成形品の大型化や薄肉化への強い要請に対して、これまでの組成では十分に対応す

ることが困難になってきている。

[発明の開示]

そこで本発明の目的は、成形時の流動性に優れ、しかも曲げ弾性率、耐衝撃性、硬度および脆化温度などの物性バランスに優れ、かつフローマークやウエルドマークの目立たない自動車外装用樹脂組成物を提供することにある。

すなわち本発明は、(A) 結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体(A-1)、または(A-1)とそれと等重量以下の結晶性プロピレン単独重合体(A-2)とからなるポリプロピレン混合物のいずれか50~70重量%、

(B) エラストマー性重合体18~25重量%、および

(C) 無機充填剤15~25重量%

とを含む樹脂組成物であって、

ここで、前記の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体(A-1)は、プロピレン単独重合体部とプロピレン・エチレンランダム共重合体部とからなり、そのメルトフローレート(ASTM D-1238、230°C、荷重2160g)が70~130g/10分であり、

また、前記の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体(A-1)は、そのプロピレン単独重合体部における¹³C-NMRで測定されるアイソタクチックペントッド分率(mm分率)が97%以上であり、プロピレン・エチレンランダム共重合体部の含有量が5~20重量%であって、

さらに、前記の結晶性プロピレン単独重合体(A-2)は、そのアイソタクチックペントッド分率(mm分率)が97%以上、

かつメルトフローレート (A S T M D - 1 2 3 8、2 3 0 °C、荷重 2 1 6 0 g) が 1 0 0 ~ 3 0 0 g / 1 0 分であり、

また、前記のエラストマー性重合体 (B) は、

(B - 1) メルトフローレート (A S T M D - 1 2 3 8、2 3

5 0 °C、荷重 2 1 6 0 g) が 0. 5 ~ 1 0 g / 1 0 分のエチレンと炭素数 6 以上の α - オレフィンとの共重合ゴム、

(B - 2) メルトフローレート (A S T M D - 1 2 3 8、2 3 0 °C、荷重 2 1 6 0 g) が 1 g / 1 0 分以下のエチレン・ α - オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、および

10 (B - 3) 水素添加ブロック共重合体

とからなり、

ここで、前記の水素添加ブロック共重合体 (B - 3) は、式 (1) または式 (2) で表されるブロック共重合体の水素添加物であつて、



(式中、X はモノビニル置換芳香族炭化水素化合物の重合体ブロック、Y は共役ジエン化合物の重合体ブロックを表し、n は 1 ~ 5 の整数である)

20 Y 部における水素添加率は 9 0 モル % 以上、X 部の割合は 1 0 ~ 2 5 重量 %、メルトフローレート (A S T M D - 1 2 3 8、1 9 0 °C、荷重 2 1 6 0 g) は 1 5 g / 1 0 分以下である

自動車外装用樹脂組成物に関する。

25 前記の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A - 1) は、その中に含まれるエチレン単位が 1 ~ 1 0 重量 % であること が望ましい。

また、前記のエラストマー性重合体（B）は、樹脂組成物100重量%中に、

（B-1）エチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合ゴムが10～20重量%、

5 （B-2）エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体が1～5重量%、および

（B-3）水素添加ブロック共重合体が1～10重量%の割合で含有されていることが好ましい。

エチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合ゴム（B-1）としては、シングルサイト触媒を用いてエチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとを共重合して製造したゴム状物が好ましい。共重合ゴム（B-1）中の α -オレフィン単位の共重合割合は、10～50重量%の範囲にあることが好ましい。その好適な共重合ゴム（B-1）として、エチレン・1-オクテン共重合ゴムを挙げることができる。

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（B-2）としては、エチレン・プロピレン・ジェン三元共重合体またはエチレン・1-ブテン・ジェン三元共重合体が好ましい。

水素添加ブロック共重合体（B-3）としては、スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体、またはスチレン・エチレン・プロピレン・エチレンブロック共重合体が好ましい。

また無機充填剤（C）としてはタルクが好ましく、とりわけレーザー解析法で測定したその平均粒径が2～6 μm であることが好ましい。

このような樹脂組成物としては、また、そのメルトフローレート（ASTM D-1238、230°C、荷重2160g）が3

0 g / 10 分以上、曲げ弾性率 (ASTM D-790) が 19
00 MPa 以上、脆化温度 (ASTM D-746) が -20 °C
以下であるものが好適である。この樹脂組成物からは、フローマークやウエルドマークがほとんど目立たない外観を有する成形品
5 を製造することができる。

[発明を実施するための最良の形態]

次に本発明に係わる自動車外装用樹脂組成物について、その構成成分を含めて具体的に説明する。

10

(A) 成 分

本発明において (A) 成分として、結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) を単独で使用するか、あるいは該ブロック共重合体 (A-1) とそれと等重量以下の結晶性プロピレン単独重合体 (A-2) とからなるポリプロピレン混合物のいずれかを使用する。
15

前記プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) は、プロピレン単独重合体部と、プロピレン・エチレンランダム共重合20
20 体部とから構成されている。

その結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) は、プロピレン・エチレンランダム共重合体部の含有量が 5 ~ 20 重量%、好ましくは 8 ~ 13 重量% であり、これに対応してプロピレン単独重合体部の含有量が 80 ~ 95 重量%、好ましくは 25
25 87 ~ 92 重量% のものが使用される。ここで、プロピレン・エチレンランダム共重合体部とプロピレン単独重合体部との合計量が 100 重量% になる。

結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) 中のプロピレン・エチレンランダム共重合体部の含有量は、ブロック共重合体サンプルについて p-キシレン溶剤を用いて室温で分別し、その可溶部の存在量から測定することができる。その測定方法の一例として、まずブロック共重合体サンプル 5 g を沸騰 p-キシレンに完全に溶解させ、その後 20 °C に降温して一昼夜放置してから濾別によって不溶部を分離する。次いで、濾液にメタノール 1500 ml を加えて攪拌すると、可溶部が析出物として分離し、それを濾別、乾燥することによって p-キシレン可溶部が得られるので、可溶部を秤量することによって求めることができる。

結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) におけるプロピレン単独重合体部は、¹³C-NMR で測定されるアイソタクチックペントッド分率 (mmmm 分率) が 97 % 以上、好ましくは 97.5 % 以上である。

ここでアイソタクチックペントッド分率 (mmmm 分率) とは、¹³C-NMR を使用して測定される結晶性ポリプロピレン分子鎖中のペントッド単位でのアイソタクチック連鎖の割合を示している。具体的には、プロピレンモノマー単位で 5 個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の¹³C-NMR スペクトルの吸収ピークを、メチル炭素領域の全吸収ピークに対する割合として求められる値である。

そしてブロック共重合体 (A-1) 中において、エチレン単位の含有量が、好ましくは 1 ~ 10 重量 %、より好ましくは 3 ~ 8 重量 % の範囲のものを使用するのが望ましい。

エチレン単位の含有量は、ブロック共重合体 (A-1) サンプルのプレスフィルムを赤外吸収スペクトル分析にかけることによ

って求めることができる。すなわち、メチル基に基づく 1155 cm^{-1} の吸光度とメチレン基に基づく吸光度を測定し、Gardner の検量線を用いて測定する (I.J.Gardner et al, Rubber Chem. and Tech., 44, 1015, 1971)。

5 さらに結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) としては、ASTM D-1238に準拠し、230°C、荷重 2160 g の条件下で測定されるメルトフローレート (MFR) が、70～130 g / 10 分、好ましくは 80～120 g / 10 分のものが使用される。MFR が前記範囲より小さいブロック共重合体を使用すると、得られる樹脂組成物からの成形品表面にフローマークやウエルドマークが発生し易くなり、また成形品の加熱収縮率が大きくなるので好ましくない。ここに結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) は 1 種単独で使用することもできるし、2 種以上を組合せて使用することもできる。

15 一般に、重合体は同一の分子量を有する同一分子が集合したものではなく、分子量の異なる分子が集合したもので、全体としてある物性を有する重合体が構成される。本発明で用いる結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) も分子量の異なる種々の分子が集合したものであって、重合体全体としては、前記した特定のプロピレン単独重合体部とプロピレン・エチレンランダム共重合体部とから構成され、および特定範囲の MFR 値を示している。

25 本発明ではさらにこのブロック共重合体 (A-1) として、プロピレン単独重合体部およびプロピレン・エチレンランダム共重合体部が次のような分子量や組成を有する重合体の使用が好ましい。

すなわちブロック共重合体 (A-1) として、プロピレン単独

重合体部のMFR (230°C、荷重2160g) が、好ましくは100~300g/10分、特に好ましくは120~250g/10分のものを使用するのが好ましい。またプロピレン・エチレンランダム共重合体部は、135°C、デカヒドロナフタレン中で5測定した固有粘度 [η] が6~9dl/gであって、該共重合体部中のエチレン含有量が20~40重量%、とくに24~32重量%のものを使用するのが好ましい。

本発明においては結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合10体 (A-1) を単独で使用する代りに、(A-1) とその等重量以下の結晶性プロピレン単独重合体 (A-2) とからなるポリプロピレン混合物を使用することができる。

結晶性プロピレン単独重合体 (A-2) は、そのアイソタクチックペントッド分率 (mmmm分率) が97%以上、好ましくは1597.5%以上であって、MFR (ASTM D-1238、230°C、荷重2160g) が100~300g/10分、好ましくは120~250g/10分であることが望ましい。

結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) は種々20の方法によって製造することができるが、例えばチーグラー・ナッタ系触媒あるいはメタロセン系触媒など公知のオレフィン立体規則性重合触媒を用いて製造することができる。チーグラー・ナッタ系触媒を使用したブロック共重合体 (A-1) の製造例として、例えば固体状チタン触媒成分、有機金属化合物触媒成分、さら25に必要に応じて電子供与体とから形成される触媒の存在下に、プロピレンを重合させた後、引き続きプロピレンとエチレンとを共重合させる方法を挙げることができる。ポリプロピレン混合物を

構成する一成分としての結晶性プロピレン単独重合体（A-2）も、前記と同様のオレフィン立体規則性重合触媒を用いて製造することができる。

5

(B) 成 分

本発明で用いられるエラストマ一性重合体（B）は、エチレンと炭素数6以上との α -オレフィンとの共重合ゴム（B-1）、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（B-2）および水素添加ブロック共重合体（B-3）の3種の共重合体から構成されている。

エチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合ゴム（B-1）は、エチレンと炭素数6以上、好ましくは炭素数6~12の α -オレフィンとを共重合したゴム状物である。その α -オレフィンの例として、1-ヘキセン、4-メチル-1-ベンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンを挙げることができる。

エチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合ゴム（B-1）としては、MFR（ASTM D-1238、230°C、荷重2160g）が0.5~10g/10分、好ましくは1~8g/10分のものが使用される。MFRが前記範囲より大きい共重合ゴムを使用した場合には、得られる樹脂組成物から製造した成形品の剛性や低温耐衝撃性を低下させるために好ましくない。該共重合ゴム（B-1）中のエチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの重量比（エチレン/炭素数6以上の α -オレフィン）が、90/10~50/50、好ましくは80/20~60/40のものを使用するのが望ましい。好適な共重合ゴム（B-1）として、エチレン・1-オクテン共重合ゴムが挙げられる。

このようなエチレン・ α -オレフィン共重合ゴム（B-1）は、オレフィン立体規則性重合触媒を用いてエチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとを共重合させて製造することができる。特に、シングルサイト重合触媒を用いて製造したエチレン・ α -オレフィン共重合体は、分子量分布および組成分布が比較的に狭いことから、それを用いて製造した成形品は、低温での衝撃強度向上効果に優れている。そのようなシングルサイト触媒の例として、シクロペンタジエン骨格を有する化合物がジルコニウム金属等の遷移金属に配位したメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物等とを含むメタロセン系触媒を挙げることができる。

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体（B-2）は、エチレンと α -オレフィンと非共役ポリエン化合物とのランダム三元共重合体ゴムである。前記 α -オレフィンとしては、通常炭素数3～20、好ましくは3～10のものが使用でき、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどを挙げることができる。

また非共役ポリエン化合物としては、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロピリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの環状非共役ジエン化合物、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,7-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状非共役ジエン

化合物、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネンなどのトリエン化合物等があげられる。これらの中では、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましく用いられる。

5 本発明においては前記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (B-2) として、MFR (ASTM D-1238、230°C、荷重2160g) が1g/10分以下、好ましくは0.1~0.5g/10分のものが使用される。該共重合体としてMFRが前記範囲より大きいものを使用すると、得
10 られる樹脂組成物から製造した成形品表面にフローマークやウエルドマークが発生し易くなるので好ましくない。

該ランダム共重合体 (B-2) 中のエチレンと α -オレフィンとの共重合割合は、モル比 (エチレン/ α -オレフィン) で表して好ましくは90/10~40/60、より好ましくは85/15~50/50が望ましい。またランダム共重合体 (B-2) 中における非共役ポリエン化合物成分の割合は、ランダム共重合体のヨウ素価で表して、好ましくは1~40、より好ましくは2~35が望ましい。

20 そのようなエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (B-2) の代表例として、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体 (EPDM)、エチレン・1-ブテン・ジエン三元共重合体を挙げることができる。

25 水素添加ブロック共重合体 (B-3) は、式(1)または式(2)で表されるブロック共重合体の水素添加物である。



式中、Xはモノビニル置換芳香族炭化水素化合物の重合体ブロック、Yは共役ジエン化合物の重合体ブロックを表し、nは1～5の整数である。

Xで示される重合体ブロックを構成するモノビニル置換芳香族炭化水素化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、低級アルキル置換スチレン、ビニルナフタレン等のスチレンまたはその誘導体などを挙げることができる。これらモノビニル置換芳香族炭化水素化合物は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合せて使用することもできる。とくに好ましいのはスチレンである。

またYで示される重合体ブロックを構成する共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどを挙げることができる。これらは1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合せて使用することもできる。とくに好ましいのはブタジエンまたはイソブレンである。共役ジエン化合物としてブタジエンが用いられる場合、ポリブタジエンブロックにおける1,2-結合の割合は、好ましくは20～80重量%、より好ましくは30～60重量%であることが望ましい。

また式(2)で示されるブロック共重合体において、nは1～5の整数、好ましくは1または2である。

このブロック共重合体において、共役ジエン重合体ブロックの水素添加率は、90モル%以上、好ましくは95モル%以上であって、またX部の含有量は、10～25重量%、MFR (ASTM D-1238、190°C、2160g荷重)は、15g/10分以下、好ましくは1～10g/10分である。X部含有量が前記範囲より多く含まれたブロック共重合体を使用した場合には、得られる樹脂組成物から製造した成形品の加熱収縮率が大きくな

り、また低温脆性も損なわれるので好ましくない。

水素添加ブロック共重合体（B-3）の具体例としては、ステレン・ブタジエン・ステレントリブロック共重合体の水素添加によって得られるステレン・エチレン・ブテン・ステレンブロック共重合体（SEBS）、ステレン・イソブレン・ステレントリブロック共重合体の水素添加によって得られるステレン・エチレン・プロピレン・ステレンブロック共重合体（SEPS）、およびステレン・イソブレンジブロック共重合体の水素添加によって得られるステレン・エチレン・プロピレン・エチレンブロック共重合体（SEP）等のステレン系ブロック共重合体を挙げることができる。

水素添加前のブロック共重合体は、例えば不活性溶媒中でリチウム触媒またはチーグラー触媒の存在下に、各モノマー成分のブロック共重合を行う方法により製造することができる。詳細な製造方法は、例えば特公昭40-23798号公報などに記載されている。また、水素添加処理は、前記のブロック共重合体を不活性溶媒中で公知の水素添加触媒の存在下に行うことができ、その詳細な方法は、例えば特公昭42-8704号、同43-6636号、同46-20814号公報に記載されている。

前記水素添加ブロック共重合体（B-3）は、クレイトンG1657（シェル化学（株）製品、商標）、セブトン2004（クラレ（株）製品、商標）、タフテックH1052、タフテック1062（旭化成（株）製品、商標）などの商品名で市販されており、その市販品を使用することもできる。

これまでに説明したエラストマー性重合体（B）の構成成分であるエチレンと炭素数6以上の α -オレフィンとの共重合ゴム（B-1）、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダ

ム共重合体 (B-2) および水素添加ブロック共重合体 (B-3) は、それぞれ 1 種単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合せて使用することもできる。

5

(C) 成 分

本発明で用いる無機充填剤 (C) としては、タルク、クレー、炭酸カルシウム、マイカ、けい酸塩類、炭酸塩類、ガラス纖維などがあげられる。これらの中では、特にタルクが好ましい。タルクとしては、レーザー解析法で測定した平均粒径が、好ましくは 10 1~10 μm 、より好ましくは 2~6 μm のものが望ましい。このような無機充填剤は、1 種単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合せて使用することもできる。

樹 脂 組 成 物

15 本発明に係わる自動車外装用樹脂組成物は、

(A) 結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) または (A-1) とそれと等重量以下の結晶性プロピレン単独重合体 (A-2) とからなるポリプロピレン混合物のいずれかが、50~70 重量%、好ましくは 55~65 重量%、

20 (B) エラストマー性重合体が、18~25 重量%、好ましくは 19~24 重量%、および

(C) 無機充填剤が、15~25 重量%、好ましくは 18~23 重量%

の割合で構成されている。ここで、(A)、(B)、(C) 3 成分の 25 合計量が 100 重量% になる。

また、エラストマー性重合体 (B) は、前記の範囲内で、

(B-1) エチレンと炭素数 6 以上の α -オレフィンとの共重合ゴムが、10～20 重量%、好ましくは 13～19 重量%、

(B-2) エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体が、1～5 重量%、好ましくは 2～5 重量%、および

5 (B-3) 水素添加ブロック共重合体が、1～10 重量%、好ましくは 3～8 重量%

となる割合で含有されていることが望ましい。

この樹脂組成物には前記 (A)～(C) 成分の他に、必要に応

10 じて、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、耐光安定剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、軟化剤、分散剤、顔料のような着色剤、滑剤などの他の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で含有させることができる。

本発明の組成物は、前記 (A)～(C) 成分、および必要に応

15 じて配合する添加剤を、バンパリーミキサー、単軸押出機、2 軸押出機、高速 2 軸押出機などの混合装置を用いて混合または溶融混練することによって得られる。この際、(A-1)、(A-2)、(B-1)、(B-2)、(B-3)、および (C) の各成分、および必要に応じて配合する添加剤などの混合順序は任意であって、
20 同時に混合してもよいし、一部成分を混合した後他の成分を混合する方法のような多段階に分けた混合方法を採用することもできる。

このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、成形時の流動

25 性に優れ、しかも得られた成形品は、曲げ弾性率、耐衝撃性、硬度および脆化温度などの物性バランスに優れている。例えば、

(1) ASTM D-1238 に準拠し、230 °C、荷重 216

0 g の条件下で測定したM F R が、好ましくは 3 0 g / 1 0 分以上、より好ましくは 3 5 ~ 6 0 g / 1 0 分、

(2) A S T M D - 7 9 0 に準拠して測定した曲げ弾性率が、好ましくは 1 9 0 0 M P a 以上、および

5 (3) A S T M D - 7 4 6 に準拠して測定した脆化温度が、好ましくは - 2 0 °C 以下、より好ましくは - 2 5 °C 以下を示す樹脂組成物を容易に得ることができる。また加熱収縮率が小さいという特性も備えている。

10 このような樹脂物性を有する本発明の樹脂組成物は、射出成形用の樹脂原料として好適に利用することができる。この場合、射出成形時に非常に良好な流動性を示し、また寸法安定性に優れた射出成形品を容易に成形することができる。

15 本発明の組成物は、自動車部品、特に自動車外装用部品、例えばバンパー、オーバーフェンダー、サイドモール、ロッカーモールなどの部品成形に使用することができる。

実 施 例

次に実施例を通して本発明をより詳細に説明するが、本発明は
20 それらの実施例によって何ら限定されるものではない。

まず、実施例および比較例において、樹脂組成物の調製に用いた各種の成分は、次の性状を有していた。

(1) プロピレン・エチレンブロック共重合体 (P E B C - 1)

25 • M F R (2 3 0 °C, 2 1 6 0 g) : 1 0 0 g / 1 0 分
• プロピレン単独重合体部 : 9 0 重量 %
アイソタクチックペンダット分率 (m m m 分率) ; 9 8 %

・プロピレン・エチレンランダム共重合部：10重量%

固有粘度[η]；7.5 d1/g

(135°C、デカヒドロナフタレン溶媒中での測定値)

エチレン含有量；26重量%

5 (2) プロピレン・エチレンブロック共重合体 (PEC-2)

・MFR (230°C、荷重2160g)：60g/10分

・プロピレン単独重合体部：90重量%

アイソタクチックペントッド分率 (mmmm分率)；98%、

・プロピレン・エチレンランダム共重合部：10重量%

10 固有粘度[η]；7.5 d1/g

(135°C、デカヒドロナフタレン溶媒中での測定値)

エチレン含有量；26重量%

(3) プロピレン単独重合体 (PP)

・MFR (230°C、荷重2160g)：230g/10分

15 ・アイソタクチックペントッド分率 (mmmm分率)；98%

(4) エチレン・1-オクテンランダム共重合ゴム (EOR-1)

・メタロセン触媒を用いて製造した重合体

・1-オクテン含有量：27重量%

・MFR (190°C、荷重2160g)：4g/10分、

20 (5) エチレン・1-オクテンランダム共重合ゴム (EOR-2)

・MFR (190°C、荷重2160g)：25g/10分

・1-オクテン含有量：24重量%

(6) エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体 (EPT-1)

25 ・MFR (190°C、荷重2160g)：0.2g/10分、

・プロピレン含有量：28重量%

・ヨウ素価：15

(7) エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体 (EPT-2)

- ・MFR (190°C、荷重2160g) : 5.0 g/10分
- ・プロピレン含有量 : 28重量%

5 5 ヨウ素価 : 15

(8) スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体 (SEBS-1)

- ・MFR (190°C、荷重2160g) : 4 g/10分
- ・スチレン含有量 : 20重量%

10 (9) スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体 (SEBS-2)

- ・MFR (190°C、荷重2160g) : 5.0 g/10分、
- ・スチレン含有量 : 30重量%

(10) 微粉末タルク

15 15 平均粒径 : 4 μm

実施例および比較例で得られた樹脂組成物および成形品の物性測定は、次の試験方法によって行った。

20 (1) メルトフローレート (MFR) : ASTM D-1238

測定条件 : 230°C、荷重2160g

(2) 曲げ弾性率 : ASTM D-790

(3) 脆化温度 : ASTM D-746

(4) 加熱収縮率 : 長さ150mm、幅150mm、厚み2mm

25 の平板を樹脂温度230°C、金型温度40°Cの条件で射出成形して得た。その平板を室温で72時間静置した後、長さ方向および幅方向の寸法を測定し、その平均値を初期寸法値とした。次いで

その平板を 120°C の加熱槽中で 30 分間加熱し、その後室温に 24 時間置き、同様にして寸法を測定し、加熱後の寸法値を得た。加熱収縮率 (%) は次式から算出した。

$$\{(\text{初期寸法値} - \text{加熱寸法値}) / \text{初期寸法値} \} \times 100$$

5 (5) スパイラルフロー長：厚さ 3 mm、幅 10 mm、長さ 2000 mm のスパイラル状の流路をもつ樹脂流動長測定用金型を用いて、樹脂組成物を樹脂温度 230°C で射出成形した。得られた成形品の流動長 (mm) を測定し、その値をスパイラルフロー長とした。

10 (6) フローマーク発生率：前記の方法で得られたスパイラルフロー長測定用の成形品を観察し、フローマークが発生し始めた箇所の流動長を測定した。全流動長に対するフローマークが発生し始めた箇所の流動長の割合を発生率 (%) として表した。

(7) ウェルドマークの発生長さ：長さ 350 mm、幅 135 mm、厚み 3 mm の平板を成形する際、長さ方向の側面に幅面から 70 mm の位置にゲートを設けた金型を用い、その金型にはゲートより流動方向直下 (ゲートより 50 mm の位置) に長さ 20 mm、幅 20 mm、厚み 3 mm の樹脂の流動を妨げる堰を設けた。ウェルドマークの発生長さは、前記金型を用いて射出成形した時に、堰以降に発生するウェルドマークを目視によってそれが判別できなくなるまでの長さを測定して求めた。

(実施例 1)

第 1 表に記した各成分を所定量、ヘンシェルミキサーを用いて 25 混合した後、二軸押出機によってペレタイズして樹脂組成物を製造した。

得られた樹脂組成物の MFR (230°C、荷重 2160 g) は

40 g / 10 分であった。

この樹脂組成物を用いて、各種の物性測定を行なった。なお測定に用いた試験片は、射出成形機（日本製鋼所（株）製品、J100SAII型）を用い、シリンダー設定温度230°C、金型温度40°Cの条件で射出成形して製造した。

物性測定結果を第1表に示した。第1表の結果から明らかなように、この樹脂組成物は高い溶融流動性を有し、成形加工性に優れており、フローマークやウエルドマークの発生傾向は小さかった。また加熱収縮率が小さく、高剛性で、脆化温度は十分に低か

10 つた。

（実施例2）

実施例1において、PEBC-1の配合量を59重量部から40重量部へと、またEOR-1の配合量を13重量部から15重量部へと変更し、またプロピレン単独重合体（PP）を17重量部配合した。それ以外の条件は実施例1と同様に行なって、樹脂組成物を得た。

樹脂組成物の物性評価を行い、その結果を第1表に示した。第1表から明らかなように、この樹脂組成物も実施例1の樹脂組成物と同様に、溶融流動性、成形加工性に優れており、フローマークやウエルドマークの発生傾向は小さかった。また加熱収縮率は小さく、高剛性で、脆化温度は十分に低かった。

（比較例1）

実施例1において、SEBS-1を配合しない代わりにEOR-1を18重量部へと增量した以外は実施例1と同様に行った。

樹脂組成物の物性評価を行ない、その結果を第1表に示した。

得られた樹脂組成物の脆化温度は高く、低温耐衝撃性が劣っていた。

(比較例 2)

5 実施例 1において、EOR-1を配合しない代わりにSEBSを18重量部へと增量する以外は実施例1と同様に行った。

樹脂組成物の物性評価を行ない、その結果を第1表に示した。

得られた樹脂組成物の加熱収縮率が大きく、寸法安定性が劣っていた。

10

(比較例 3)

実施例 1において、EPT-1を配合しない代わりにEOR-1を16重量部へと增量する以外は実施例1と同様に行った。

樹脂組成物の物性評価を行ない、その結果を第1表に示した。

15 得られた樹脂組成物は、フローマークやウエルドマークが発生しやすく、大型薄肉成型用樹脂として使用するには満足すべきものではなかった。

(比較例 4)

20 実施例 1において、EPT-1の代わりにエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン3元共重合体(EPT-2)を用いる以外は実施例1と同様に行った。

樹脂組成物の物性評価を行ない、その結果を第1表に示した。

得られた樹脂組成物は、比較例3で得た樹脂組成物と同様にフロ
25 ーマークやウエルドマークの発生を起こしやすいものであった。

(比較例 5)

実施例 1 において、P E B C - 1 の代わりにプロピレン・エチレンブロック共重合体 (P E B C - 2) を用いる以外は実施例 1 と同様に行った。

樹脂組成物の物性評価を行ない、その結果を第 1 表に示した。

5 得られた樹脂組成物は、溶融流動性が不足気味で成形加工性が悪く、フローマークやウエルドマークの発生傾向が大きかった。また加熱収縮率も大きかった。

(比較例 6)

10 実施例 1 において、S E B S - 1 の代わりにスチレン・エチレン・ブテン・スチレントリブロック共重合体 (S E B S - 2) を用いる以外は実施例 1 と同様に行った。

樹脂組成物の物性評価を行ない、その結果を第 1 表に示した。

得られた樹脂組成物は、加熱収縮率が大きく、脆化温度も十分に
15 低いものではなかった。

(比較例 7)

実施例 1 において、E O R - 1 の代わりにエチレン・1-オクテンランダム共重合ゴム (E O R - 2) を用いる以外は実施例 1
20 と同様に行った。

樹脂組成物の物性評価を行ない、その結果を第 1 表に示した。
得られた樹脂組成物は、剛性が小さく、また脆化温度も十分に低
いものではなかった。

25 (比較例 8)

実施例 1 において、タルクの配合量を 20 重量部から 10 重量部へと減量し、一方 P E B C - 1 の配合量を 59 重量部から 69

重量部へと増量する以外は実施例 1 と同様に行った。

樹脂組成物の物性評価を行ない、その結果を第 1 表に示した。得られた樹脂組成物は、剛性が低すぎ、また加熱収縮率が大きいものであった。

第 1 表

樹脂組成 (重量部)	実施例		比較例									
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8		
·PEBC-1	5.9	4.0	5.9	5.9	5.9	5.9	—	5.9	5.9	5.9	—	—
·PEBC-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
·PP	—	1.7	1.5	1.8	—	—	1.6	1.3	1.3	—	—	—
·EOR-1	1.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
·EOR-2	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—
·EPT-1	3	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
·EPT-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
·SEBS-1	5	—	5	—	—	1.8	5	5	—	—	—	—
·SEBS-2	—	—	20	20	20	20	—	—	—	—	—	—
·タルク	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
樹脂組成物性												
·MFR (g/10分)	4.0	4.2	4.4	3.9	4.1	4.2	3.2	—	4.3	4.7	4.8	—
·曲げ強度率 (MPa)	1980	2042	2015	1927	1913	1954	1948	2016	1870	1627	1627	—
·脆化温度 (°C)	-30	-28	-7	-36	-33	-31	-37	-17	-15	-15	-43	—
·加熱収縮率 (%)	1.7	1.8	1.4	3.4	1.7	1.8	2.8	2.8	2.8	1.6	3.6	—
·スパイラルフロー長 (mm)	144	143	150	139	144	147	123	149	152	153	153	—
·フローマーク発生率 (%)	24	26	23	30	36	34	34	25	25	21	21	—
·ウエルドマーク発生長 (mm)	5.7	5.5	5.2	5.6	8.4	7.9	6.2	5.3	5.1	5.1	4.3	—

〔産業上の利用可能性〕

本発明の自動車外装用樹脂組成物は、特定の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体、特定のエラストマー性重合体および無機充填剤を特定量含有しているので、成形時の流動性に優れ、曲げ弾性率、硬度および脆化温度などの物性バランスに優れている。しかも通常成形品表面に現れるフローマークやウエルドマークが、この樹脂組成物を用いるとほとんど目立たなくなる。

従って本発明に係わる樹脂組成物は、自動車外装部品を成形した時に十分な機械的強度特性を備えていると共に、成形品の外観が良好であることから、そのままで、すなわち塗装することなしに使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1)、または (A-1) とそれと等重量以下の結晶性プロピレン
5 単独重合体 (A-2) とからなるポリプロピレン混合物のいずれか 50~70 重量%、
(B) エラストマー性重合体 18~25 重量%、および
(C) 無機充填剤 15~25 重量%
とを含む樹脂組成物であって、
10 ここで、前記の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) は、プロピレン単独重合体部とプロピレン・エチレンランダム共重合体部とからなり、そのメルトフローレート (ASTM D-1238、230°C、荷重 2160 g) が 70~130 g/10 分であり、
15 また、前記の結晶性プロピレン・エチレンブロック共重合体 (A-1) は、そのプロピレン単独重合体部における ^{13}C -NMR で測定されるアイソタクチックペントッド分率 (mmmm 分率) が 97% 以上であり、プロピレン・エチレンランダム共重合体部の含有量が 5~20 重量% であり、
20 さらに、前記の結晶性プロピレン単独重合体 (A-2) は、そのアイソタクチックペントッド分率 (mmmm 分率) が 97% 以上、かつメルトフローレート (ASTM D-1238、230°C、荷重 2160 g) が 100~300 g/10 分であり、
また、前記のエラストマー性重合体 (B) は、
25 (B-1) メルトフローレート (ASTM D-1238、230°C、荷重 2160 g) が 0.5~10 g/10 分のエチレンと炭素数 6 以上の α -オレフィンとの共重合ゴム、

(B-2) メルトフローレート (ASTM D-1238、23
0°C、荷重 2160 g) が 1 g / 10 分以下のエチレン・α-オ
レフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、および
(B-3) 水素添加ブロック共重合体

5 とからなり、

ここで、前記の水素添加ブロック共重合体 (B-3) は、式 (1)
または式 (2) で表されるブロック共重合体の水素添加物であつ
て、



(式中、X はモノビニル置換芳香族炭化水素化合物の重合体ブロ
ック、Y は共役ジエン化合物の重合体ブロックを表し、n は 1 ~
5 の整数である)

Y 部における水素添加率は 90 モル % 以上、X 部の割合は 10 ~

15 25 重量 %、メルトフローレート (ASTM D-1238、1
90°C、荷重 2160 g) は 15 g / 10 分以下である

ことを特徴とする自動車外装用樹脂組成物。

2. 前記のエラストマー性重合体 (B) は、樹脂組成物 100 重
20 量 % 中に、

(B-1) エチレンと炭素数 6 以上の α-オレフィンとの共重合
ゴムが 10 ~ 20 重量 %、

(B-2) エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム
共重合体が 1 ~ 5 重量 %、および

25 (B-3) 水素添加ブロック共重合体が 1 ~ 10 重量 %
の割合で含有されていることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の
自動車外装用樹脂組成物。

3. 前記のエチレンと炭素数 6 以上の α -オレフィンとの共重合ゴム (B-1) は、シングルサイト触媒を用いてエチレンと炭素数 6 以上の α -オレフィンとを共重合して製造したゴム状物であることを特徴とする請求の範囲 1 または 2 に記載の自動車外装用樹脂組成物。

4. 前記のエチレンと炭素数 6 以上の α -オレフィンとの共重合ゴム (B-1) は、その中の α -オレフィン単位の共重合割合が 10 10 ~ 50 重量% の範囲であることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 3 のいずれかに記載の自動車外装用樹脂組成物。

5. 前記のエチレンと炭素数 6 以上の α -オレフィンとの共重合ゴム (B-1) が、エチレン・1-オクテン共重合ゴムであることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 4 のいずれかに記載の自動車外装用樹脂組成物。

6. 前記のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体 (B-2) が、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体またはエチレン・1-ブテン・ジエン三元共重合体であることを特徴とする請求の範囲 1 ~ 5 のいずれかに記載の自動車外装用樹脂組成物。

7. 前記の水素添加ブロック共重合体 (B-3) が、スチレン・エチレン・ブテン・スチレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体、またはスチレン・エチレン・プロピレン・エチレンブロック共重合体であることを

特徴とする請求の範囲 1 ~ 6 のいずれかに記載の自動車外装用樹脂組成物。

8. 前記の無機充填剤 (C) が、タルクであることを特徴とする
5 請求の範囲 1 ~ 7 のいずれかに記載の自動車外装用樹脂組成物。

9. 前記のタルクは、レーザー解析法で測定したその平均粒径が
2 ~ 6 μm であることを特徴とする請求の範囲 8 に記載の自動車
外装用樹脂組成物。

10

10. 前記の樹脂組成物は、そのメルトフローレート (A S T M
D - 1 2 3 8、2 3 0 °C、荷重 2 1 6 0 g) が 3 0 g / 1 0 分以上、
曲げ弾性率 (A S T M D - 7 9 0) が 1 9 0 0 M P a 以上、
脆化温度 (A S T M D - 7 4 6) が - 2 0 °C 以下であることを
15 特徴とする請求の範囲 1 ~ 9 のいずれかに記載の自動車外装用樹
脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L53/00-53/02, 23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-256531 A (Grand Polymer Co., Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Claims (Family: none)	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 July, 2002 (19.07.02)	Date of mailing of the international search report 30 July, 2002 (30.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L53/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L53/00-53/02, 23/00-23/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-256531 A (株式会社グランドポリマー) 2000. 09. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.07.02

国際調査報告の発送日

30.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8416



電話番号 03-3581-1101 内線 3455